

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—38855

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月18日

C 08 F 8/42

7823—4 J

A 61 K 31/74

A D Z

6617—4 C

発明の数 1

C 08 F 2/00

6358—4 J

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 抗菌性材料

⑯ 発明者 宗伊佐雄

茨木市下穂積1丁目1番1番2  
号日東電気工業株式会社内

⑰ 特 願 昭53—112659

⑱ 出 願 昭53(1978)9月12日

⑲ 出 願 人 日東電気工業株式会社

⑳ 発 明 者 諸石裕

茨木市下穂積1丁目1番2号

茨木市下穂積1丁目1番2号日  
東電気工業株式会社内

㉑ 代 理 人 弁理士 難波国英 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌性材料

2. 特許請求の範囲

(1) スルホン基およびこのスルホン基とイオン  
結合している抗菌性金属イオンを含有する高分  
子物質を主体とした抗菌性材料。

3. 発明の詳細な説明

この発明は高分子物質に抗菌性金属イオンをイ  
オン結合させた抗菌性材料に関する。

銀イオン、銅イオン、亜鉛イオンなどが抗菌性  
を示すことは古くからよく知られており、これら  
の抗菌性金属イオンは、例えば硝酸銀などの如き  
塩の形で殺菌剤又は消毒剤として各種分野で広く  
用いられている。しかしながら、これら抗菌剤は、  
強い抗菌力を有しているが、溶液状で取り扱いに  
くく用途が限定される。

この発明は、これらの抗菌性イオンを官能基を  
有する高分子物質と反応させて、上記の官能基に  
より抗菌性イオンを固定することにより、液状、

エマルジョン、サスペンション、ペースト、粉末、  
粒状、シート、フィルムなどの単独の形態、ある  
いは織布、プラスチックフィルムなどの担持体に  
担持させた形態での使用を可能にしてその用途を  
拡大し、かつ長期持続性に優れた徐放性の抗菌性  
材料を提供しようとするものである。

すなわちこの発明はスルホン基およびこのスル  
ホン基とイオン結合している抗菌性金属イオンを  
含有する高分子物質を主体とした抗菌性材料に係  
るものである。

このような抗菌性材料は、一般にスルホン基を  
含有する一種以上のモノマーを重合又は共重合さ  
せるか或いはこれらのモノマーと共重合可能な一  
種以上の他のモノマーとを共重合させて得た高分  
子物質を抗菌性金属イオンと接触させ、次いで使  
用した余分の抗菌性金属イオンを洗浄し、乾燥す  
ることにより得られる。

前記のスルホン基を含有するモノマーとしては、  
スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホ  
プロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリ

レート、3-クロロ-4-ビニルベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリロイルオキシナフタレン-2-スルホン酸、2-メタクリロイルオキシナフタレン-2-スルホン酸、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピルメタクリレートおよびこれらのカリウム、ナトリウム、アンモニウム塩などが挙げられる。

前記のスルホン基含有モノマーと共重合可能なモノマーは、抗菌性材料の用途に応じて広い範囲から選択することができるが、その具体例を挙げるなら、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン及びその誘導体、ブタジエン、アクリルアミド及びその誘導体、アリルプロピルエーテルなどのアリル化物、ビニルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがある。

これらのモノマーを重合する際には、エマルジ

(3)

更に、他の方法として、スルホン基含有モノマーを前記と同様に重合又は共重合させて得た重合体又は共重合体から、通常の方法に従い、多孔性凝固体、フィルム、繊維その他の成型品を製造した後、これらを抗菌性金属イオンと接触させる方法を採用してもよい。

またスルホン基含有モノマーを使用せず、スチレン系ポリマーなどのスルホン基を含まないポリマーを調製し、これに濃硫酸、クロルスルホン酸などを作用させてスルホン基を導入し、しかる後抗菌性金属イオンと接触させる方法を採用してもよい。

この発明の抗菌性材料は上記のいずれの方法によつて製造してもよく、またこれら材料はこれらフィルムなどの成型品にするまでの任意の段階で使用目的に応じた各種の添加剤を配合することもできる。

この発明の効果を充分発揮させるためには抗菌性材料中のスルホン基含量および抗菌性金属イオン含量としては、スルホン基含量で0.008~2.4

(5)

特開 昭55-38855(2)

ヨン重合、溶液重合、塊状重合など通常の重合方法に従つて行なえばよいが、エマルジョン重合の場合には、粒子表面にスルホン基が多く分布しているため、金属イオンとの反応を有利に行なえるという利点があるので特に好ましい。

この発明で用いる抗菌性金属イオンとしては、銀イオン、銅イオン、亜鉛イオンなどが挙げられるが、なかでも銀イオンは優れた抗菌力を有しているので特に好ましく用いられる。

この発明の抗菌性材料を得る第二の方法は、前記フルホン基含有モノマーを抗菌性金属イオンと接触させてスルホン基と金属イオンをイオン結合により結合させたモノマーを、前記第一の方法と同様に重合又は共重合させる方法である。

第三の方法としては、スルホン基含有モノマーから重合度5~100のオリゴマーを形成した後、抗菌性金属イオンを導入し、これを種々の架橋剤（例えばポリイソシアネート化合物、メチロール化メラミン化合物、過酸化化物、アジリジン化合物など）で架橋させて高分子化させる方法がある。

(4)

ミリ当量/gポリマー、好ましくは0.08~0.8ミリ当量/gポリマーであり、抗菌性イオン含量で0.0009~0.9ミリモル/gポリマー、好ましくは0.0045~0.45ミリモル/gポリマーである。

次にこの発明の抗菌性材料がいかに優れたものであるかを示すために、後記実施例1で得られた抗菌性フィルムを使用した以下の試験結果に付き詳述する。

#### I. 抗菌性の評価：ディスク法による抗菌力テスト

被検菌：バチルス スブチリス

(*Bacillus subtilis*)

スタフィロコッカス オーレウス

(*Staphylococcus aureus*)

エツシエリヒア コリ

(*Escherichia coli*)

シュードモナス エルギノサ

(*Pseudomonas aeruginosa*)

カンジダ アルビカンス

(6)

第 1 表

(Candida albicans)

アスペルギルス ニガー

(Aspergillus niger)

ケトミウム グラボスム

(Chaetomium glabosum)

クラドスポリウム レジネエ

(Cladosporium resinae)

ペニシリウム シトリナム

(Penicillium citrinum)

トリコデルマ sp.

(Trichoderma sp.)

上記被検菌のうち、細菌類については肉エキス寒天培地に  $10^5 \sim 10^6$  個の菌体を分散し平板とし、その上に試験フィルムをおき  $37^\circ\text{C}$  で一昼夜培養後、阻止帯形成の有無を観察した。

一方、真菌類についてはポテト-蔗糖寒天培地を用い、約  $10^5$  個の孢子を培地に分散して平板とし、その上に試験フィルムをのせ、 $30^\circ\text{C}$  で一週間培養後、阻止帯形成の有無を観察した。

上記テストの結果を第1表に示す。

(7)

被 検 菌	抗菌力
Bacillus subtilis	○
Staphylococcus aureus	○
Escherichia coli	○
Pseudomonas aeruginosa	○
Candida albicans	○
Aspergillus niger	○
Chaetomium glabosum	○
Cladosporium resinae	○
Penicillium citrinum	○
Trichoderma sp.	○

○：阻止帯が形成された

## II. フィルム上の菌の死滅率

アスペルギルス フラブス (Aspergillus flavus) の孢子懸濁液 ( $0.005\%$  ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ)  $0.1\text{ ml}$  ( $10^4 \sim 10^5$  個) を各試験フィルムにのせ、 $30^\circ\text{C}$  にて保存した。一定時間後にサンプリング、希釈し、Sabouraud 培地に分散させ平板とした。これを  $30^\circ\text{C}$  で 24

(8)

時間培養後、生存個体数を測定して死滅率を求めたところ、24時間後で99%死滅していることが判った。

## III. 抗菌力の持続性

被検菌としてクラドスポリウム レジネ (Cladosporium resinae) を用い、 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  の試験フィルムを1回あたり5 ml の水で繰り返し洗浄し、抗菌力が失われるまでの洗浄回数で持続性を評価した。その結果を第2表に示す。

なお、比較のために、抗菌性金属イオンをスルホン基で固定せずに単にブレンドしただけの後記比較例に係る抗菌性フィルムについても同様の試験を行なった。その結果を第2表に併記する。

第 2 表

洗浄回数 (回)	0	100	200	560	720
本 例	○	○	○	○	○
比 較 例	○	×	×	×	×

○：ディスク法にて阻止帯が形成された

×：ディスク法にて阻止帯が形成されなかった

(9)

上記の結果からも明らかのように、この発明の抗菌性材料は細菌類、真菌類のいずれに対しても優れた抗菌性を示し、フィルム上で菌を死滅させる力も大きく、また抗菌力の持続性においても非常に優れたものである。

このような効果を有するこの発明の抗菌性材料は、記述してきたことから理解できるように、液状、エマルジョン、サスペンション、粉末、粒状、シートまたはフィルム、成形物、多孔性凝固物（多孔性フィルムを含む）、繊維などの単独の形態で、あるいは不織布、発泡シート、紙、プラスチックフィルム、無機質板などの担持体と組み合わせた形態でも使用可能であり、この利点を生かした各種用途、例えば、船舶用塗料、建築用壁塗料などの各種被覆用組成物、濾過材、イオン交換材、透析膜、バルブスラリーのスライム防止用添加剤、包装材、エアーフィルター、壁紙、病院用ベッドカバー、シーツ、無菌衣服あるいはタンス、押入れ、食器棚などの下敷きシートなどに広く用いることができる。

10

次に実施例によりこの発明を更に詳細に説明する。なお、以下の実施例において部及び多とあるは、それぞれ重量部及び重量多を意味する。

#### 実施例 1

メタクリル酸メチル 45 多、アクリル酸エチル 50 多およびスルホプロピルメタクリレート 5 多からなる単量体混合物 100 部を、過硫酸アンモニウム 0.5 多と乳化剤（ノイゲン EA 160、第一工業製薬 K.K. 製）5 多を含む水溶液 150 部に分散させ、窒素雰囲気中で攪拌しながら 70℃ で重合を開始し、約 75℃ に 5 時間維持して重合を終了させた。次いで、濾過によりエマルジョン中に含まれる若干の凝固物を除去し、ほぼ均一な粒度のエマルジョンを得た。

このエマルジョンは不揮発性固形分が 40 多で、平均粒度が 0.10 μ であった。このエマルジョンをガラス板上に流延した後、直ちに 5 多の塩酸を溶解してなる媒体（水：メチルエチルケトン = 7：3）に約 5 分間浸漬して粒子の一部が融着した多孔性凝固物とする。この凝固物を純水中に浸漬

011

と同様の方法で乳化重合して平均粒径 0.09 μ、不揮発性固形分 45 多のエマルジョンを得た。

このエマルジョンをポリエステルフィルム上に流延し、120℃ で 3 分間乾燥して均一なフィルムを得た。得られたフィルムを 5 多 AgNO<sub>3</sub> 水溶液中に 30 分間浸漬した後、充分に水洗し、乾燥して Ag<sup>+</sup> イオンをスルホン基に固定した抗菌性フィルムを得た。

#### 実施例 3

メタクリル酸メチル 55 多、アクリル酸ブチル 37 多、ステレンスルホン酸 5 多、ステレンスルホン酸-銀塩モノマー 3 多からなる単量体混合物を実施例 1 と同様の方法に従い乳化重合し、平均粒径 0.11 μ、不揮発性固形分 45 多のエマルジョンを得た。

このエマルジョンについて、抗菌性、持続性その他の評価を行なうために、ポリエステルフィルム上に流延し、80℃ で 3 分間乾燥して均一なフィルムを得た。得られたフィルムについて、実施例 1 と同様の方法で各評価試験を行なったところ、

013

して、吸収された上記媒体を平衡状態になるまで水で置換した後、凝固物をガラス板より剝離し、水洗、乾燥した。

得られた多孔性凝固物を 5 多 AgNO<sub>3</sub> 水溶液中に 20 分間浸漬した後、充分に水洗し、乾燥することにより、Ag<sup>+</sup> イオンをスルホン基に固定した抗菌性多孔フィルムを得た。

このフィルムに関する抗菌力の試験結果は、すでに記述したとおりであり、また別途持続性の評価のため沸騰水中に浸漬してディスク法により抗菌力が認められなくなるまでの期間を調べた結果は 6 ヶ月以上であった。ただしこのとき使用した被検菌はエツシエリヒアコリである。この種の多孔性フィルムはそのままあるいは不織布などで補強して有菌水のろ過材、エアーフィルタなどに利用できる。

#### 実施例 2

スチレン 50 多、アクリル酸エチル 40 多、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ 10 多からなる単量体混合物を実施例 1

012

実施例 1 と同様の優れた結果が得られた。この実施例 3 で得られた抗菌性合成樹脂エマルジョンは船舶用塗料、建築用壁塗料などの各種被覆用組成物として利用できる以外にフィルムにすれば、壁紙、ベッドカバーなどに、繊維などに成形処理すれば抗菌性の衣服などにも広く用いることができる。

#### 実施例 4

メタクリル酸メチル 30 多、アクリル酸エチル 60 多、グリシジルメタクリレート 10 多からなる単量体混合物 100 部を乳化剤（ノイゲン EA 160、第一工業製薬社製）5 多を含む水溶液 130 部に分散させ、窒素雰囲気中で攪拌しながら、40℃ で、過酸化水素-アスコルビン酸ソーダを開始剤として重合した。重合終了後、濾過によりエマルジョン中に含まれる若干の凝固物を除去し、ほぼ均一な粒度のエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンは、不揮発性固形分が 46 多で、平均粒度は 0.15 μ であった。このエマルジョンを実施例 1 と同様の方法にて多孔性凝固物

010

とした。

この多孔性凝固物を5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液中に浸漬し、60℃で5時間処理し、さらに80℃で2時間反応させた。これによつてグリシジル基にスルホン基が導入された。導入されたスルホン基量は、0.2ミリ当量/gであつた。このフィルムを充分水洗後、5%AgNO<sub>3</sub>水溶液中に30分間浸漬し、充分に水洗後乾燥し、Ag<sup>+</sup>イオンをスルホン基に固定した抗菌性多孔フィルムを得た。

#### 比較例

スチレン50%、アクリル酸エチル49%、ジビニルベンゼン1%からなる単量体混合物を実施例1と同様の方法で乳化重合して平均粒径0.22μ、不揮発性固形分44%のエマルジョンを得た。

このエマルジョン100部に10%AgNO<sub>3</sub>水溶液4部を加えたのち、ポリエステルフィルム上に流延し、145℃で3分間乾燥して均一なフィルムを得た。

得られたフィルムは抗菌剤をブレンドしただけ

のものであり、このフィルムについて抗菌力の持続性の試験を行つた結果は本文記載の通り、水洗によつて比較的容易に抗菌力が消失することが判つた。

特許出願人	日東電気工業株式会社
代理人 弁理士	難波 国英
代理人 弁理士	柿 宜元 邦夫

PTO 05-1552

CY=JA DATE=19800318 KIND=A  
PN=55-038855

ANTIMICROBIAL MATERIAL  
[Kokinsei zairoyo]

Hiroshi Moroishi, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. January 2005

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19):	JP
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED PATENT APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19800318 [WITHOUT GRANT]
PUBLICATION DATE	(45):	19800318 [WITH GRANT]
APPLICATION NUMBER	(21):	53-112659
APPLICATION DATE	(22):	
PRIORITY DATE	(32):	
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C08F 8/42; A61K 31/74; C08F 2/00
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	MOROISHI, HIROSHI; SO, ISAO.
APPLICANT	(71):	Nitto Denki Kogyo Co. Ltd.
TITLE	(54):	ANTIMICROBIAL MATERIAL
FOREIGN TITLE	[54A]:	Kokinsei zairyo

## Specification

### 1. Name of this Invention

Antimicrobial Material

### 2. Claim(s)

[1] Antimicrobial material comprising a polymeric material containing sulfonic groups and antimicrobial metal ions bonded to the sulfonic groups.

### 3. Detailed Explanation of this Invention

[Industrial Field]

This invention pertains to an antimicrobial material prepared by bonding antimicrobial metal ions to a polymeric material.

[Conventional Technology]

Metallic ions, such as silver ion, copper ion, zinc ion, etc. are well known for their antimicrobial activities and widely utilized in various fields as a sterilizer or disinfectant in the form of salt such as silver nitric acid. However, although these antimicrobial agents provide strong antimicrobial effectiveness, as the solution form of these agents is difficult to handle, the range of applications must be limited.

[Problems to Be Solved by this Invention]

This invention provides the reaction of these antimicrobial ions and polymeric substances having function groups so as to cause bonding of antimicrobial ions and said function groups. As a result, these ions can be independently formulated to various products (e.g.,



solution, emulsion, suspension, paste, powder, particles, sheet, film, etc.), or they can be formulated in the form of carried states using carriers, such as woven cloth, plastic film, etc. Hence, this invention not only widens the possible applications of antimicrobial ions, but also provides time-releasable antimicrobial materials having excellent long-term effectiveness.

[Object of this Invention]

That is, this invention provides an antimicrobial material mainly comprising a polymeric material containing sulfonic groups and antimicrobial metal ions bonded to the sulfonic groups.

[Method to Solve the Problems]

To create said antimicrobial materials, a polymeric material is produced by polymerizing or copolymerizing at least one kind of monomer containing sulfonic groups, or by copolymerizing at least one kind of other monomer that can be copolymerized with these monomers. Then, the obtained polymeric material is brought into contact with these antimicrobial metallic ions followed by washing off the excessive antimicrobial metallic ions, thus obtaining the object material.

Examples of monomer containing sulfonic groups are styrene sulfonic acid, aryl sulfonic acid, sulfopropyl acrylate, sulfopropyl methacrylate, 3-chloro-4-vinylbenzene sulfonic acid, 2-acryl amide-2-methyl propane sulfonic acid, 2-acryloiloxy benzene sulfonic acid, 2-acryloiloxy naphthalene-2-sulfonic acid, 2-methacryloyloxy

naphthalene-2-sulfonic acid, 2-hydroxy-3-sulfopropyl methacrylate, and their potassium, sodium, ammonium salt, or the like.

The monomer copolymerizable with said monomer having sulfonic groups may be selected from a wide range according to the application of the producing antimicrobial material. Practical examples are ethylene, propylene, vinyl chloride, vinylidene chloride, vinyl acetic acid, acrylic acid ester, methacrylic acid ester, styrene and its derivative, butadiene, acryl amide and its derivative, aryl compound such as aryl propyl ether, vinyl ether, acrylonitrile, methacrylonitrile, etc.

When polymerizing these monomers, regular polymerization methods, such as emulsion polymerization, solution polymerization, block polymerization, etc., may be performed. However, the emulsion polymerization is particularly preferred, since a large amount of sulfonic groups are distributed on the particle surface to allow an effective reaction with metallic ions.

Examples of antimicrobial metallic ions used in this invention are silver ions, copper ions, zinc ions, etc., among which silver ions having excellent antimicrobial strength are particularly preferred.

The antimicrobial material based on this invention can be also produced by the following method (second method): A monomer is created by bringing said monomer containing sulfonic groups into contact with antimicrobial metallic ions to provide ion-bonds between

the sulfonic groups and metallic ions, and the prepared monomer is polymerized or copolymerized in the same manner as described in the first method.

Moreover, as the third method of this invention, an oligomer having 5 - 10 of polymerization degree is formed from a monomer containing sulfonic groups, to which antimicrobial metallic ions are introduced and cross-linked with various kinds of cross-linking agents (e.g., polyisocyanate compound, methylol-processed melamine compound, peroxide, adilidine compound, etc.)

Furthermore, as another production method, after a coagulated porous product, film fiber, or other type of mold product is created from a polymer or copolymer obtained by polymerizing or copolymerizing a monomer containing sulfonic groups using the same method as described above, this created product is brought into contact with antimicrobial metallic ions.

In addition, instead of using a monomer having sulfonic groups, a polymer not having sulfonic groups, such as styrene type polymer, may be prepared, to which a material, such as highly concentrated sulfuric acid, chlorosulfonic acid, etc., is reacted so as to introduce sulfonic groups. Then, the polymer can be brought into contact with antimicrobial metallic ions.

The antimicrobial material of this invention may be produced by any method described above. Also, various additives may be added

according to the purpose of object product at any mold production phase (e.g., film molding).

For sufficiently manifesting the effectiveness of this invention, the sulfonic groups and antimicrobial metallic ion content in the antimicrobial material should be: Sulfonic group content = 0.008 - 2.4 milli-equivalent/g polymer, preferably 0.08 - 0.8 milli-equivalent/g polymer; antimicrobial ion content = 0.009 - 0.9 milli-mol/g polymer, preferably 0.0045 - 0.45 milli-mol/g polymer.

Hereafter, the results of tests conducted on the antimicrobial film obtained in the operational example 1 (described later) will be explained for describing the effectiveness of the antimicrobial material based on this invention.

#### I. Evaluation of antimicrobial characteristic:

Antimicrobial strength test using a disc method

Tested bacteria:

Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Candida albicans, Aspergillus niger, Chaetomium glabosum, Cladosporium resinae, Penicillium citrinum, Trichoderma sp.

To test the bacilli in the bacteria listed above, after  $10^5$  -  $10^6$  bacilli were sprinkled over a meat extract agar culture, the culture was made into a flat plate, over which a test film was placed and cultured for one day and night at 37°C. Then, the existence of inhibition band was examined.

On the other hand, to test the true fungi, after approx.  $10^5$  pores were scattered on a potato-sugar agar culture, the culture was made into a flat plate, on which a test film was placed and cultured for 1 week at  $30^\circ\text{C}$ . Then, the formation of inhibition band was examined.

The test results are shown in Table 1:

Table 1

Tested bacteria	Antimicrobial strength
Bacillus subtilis	o
Staphylococcus aureus	o
Escherichia coli	o
Pseudomonas aeruginosa	o
Candida albicans	o
Aspergillus niger	o
Chaetomium glabosum	o
Cladosporium resinae	o
Penicillium citrinum	o
Trichoderma sp.	o

o: Formation of inhibition area was observed.

## II. Extinction ratio of bacteria on the film

0.1 ml of *Aspergillus flavus* pore ( $10^4$ - $10^5$  pieces) suspension liquid (0.005% dodecyl benzene sulfonic acid soda) was put on each test film and preserved at  $30^\circ\text{C}$ . After certain duration, the bacteria were sampled, diluted, and scattered on a Sabouraud culture, and the culture was formed into a flat plate. After this plate was cultured at  $30^\circ\text{C}$  for 24 hours, the number of live pieces was measured to obtain the extinction ratio. The extinction ratio was 99% after 24 hours.

### III. Antimicrobial strength retention

Using *Cladosporium resinae* as bacteria samples, a 5 cm x 5 cm test film was repeatedly washed with 5 liters of water for each washing until the antimicrobial effect was not present. The effectiveness retention characteristic was evaluated based on the number of washing processes. The results are shown in Table 2.

For comparison, an antimicrobial film was prepared by simply blending the antimicrobial metallic ions without providing sulfonic group bonding and tested by the same method. The results are also shown in Table 2.

Table 2

	0	100	200	560	720
Example of this invention	o	o	o	o	o
Comparison example	o	X	x	x	X

o: Inhibition area was formed by a disc method.

X: Inhibition area was not formed by a disc method.

As clearly shown by the result exhibited above, the antimicrobial material of this invention provides excellent antimicrobial characteristics to both the bacilli and true fungus. Also, it showed significant effectiveness in perishing bacteria on the film. Moreover, this material has an excellent retention capacity of antimicrobial strength.

As shown by the characteristics of this invention described above, the antimicrobial material based on this invention having

explained effectiveness can be independently used in the form of liquid, emulsion, suspension, powder, particles, sheet/film, mold, porous coagulated product (including porous films), fiber, etc., or it can be used in the state carried by a carrier, such as unwoven cloth, foamed sheet, paper, plastic film, inorganic plate, etc. Therefore, the antimicrobial material of this invention can be widely used in various applications that can take advantage of this material. Application examples are various coating compositions (e.g., paint for ships and buildings), filtration material, ion exchange material, dialysis film, slime prevention additive for pulp slurry, packaging material, air filter, wall paper, bed covers used in hospitals, sheets, lining sheet for cloths, chest, closet, cupboard, etc.

The following will describe the operational example of this invention. Note that "parts" and "%" in the examples respectively designate weight parts and weight %.

Operational example 1:

100 parts of monomer mixture comprising 45% of methacrylic acid methyl, 50% of acrylic acid ethyl, and 5% of sulfopropyl methacrylate were dispersed in 150 parts of aqueous solution containing 0.5% of persulfuric acid ammonium and 5% of emulsifier (Noigen EA160, Daiichi Kogyo Seiyaku). This mixture was stirred at 70°C in a nitrogen atmosphere to initiate polymerization. The polymerization was completed by maintaining the mixture at approx. 75°C for 5 hours.

Next, after a small amount of coagulated substance included in the emulsion was filtered, an emulsion having almost uniform particle diameters was obtained.

This emulsion had 40% of non-evaporative solid substance, and the average particle ratio was 0.10  $\mu$ . This emulsion was spread out on a glass plate and immediately soaked in a medium (water : methyl ethyl ketone = 7 : 3) prepared by dissolving 5% hydrochloric acid for approx. 5 minutes to form a porous coagulated product containing some adhered particles. This coagulated product was soaked in purified water for providing water substitution until the absorbed medium became balanced. Then, this coagulated product was peeled off from the glass plate, washed with water, and dried.

The obtained porous coagulated product was soaked in a 5%  $\text{AgNO}_3$  aqueous solution for 20 minutes, sufficiently washed with water, and dried. As a result, an antimicrobial porous film having its  $\text{Ag}^+$  ions fixed to the sulfonic groups was obtained.

The test result of antimicrobial strength of this film was already explained in the previous section. Also, in order to evaluate the effectiveness retention capacity, the obtained film was soaked in boiling water, and the time needed for losing its antimicrobial effect was tested using a disc method. The result was longer than 6 months. The bacteria used for this test were *Escherichia coli*. This porous film can be used as is or reinforced



by an unwoven cloth or the like to form a filter material for water containing bacteria, air filter, etc.

Operational example 2:

A monomer mixture comprising 50% of styrene, 40% of acrylic acid ethyl, and 10% of 2-acryl amide-2-methylpropane sulfonic acid soda was emulsion-polymerized using the same method as described in the operational example 1 to prepare an emulsion (average particle diameter = 0.09  $\mu$ ; non-evaporative solid substance = 45%).

This emulsion was spread out on a polyester film and dried at 120°C for 3 min. As a result, a uniform film was produced. The obtained film was soaked in a 5% AgNO<sub>3</sub> aqueous solution for 30 minutes, sufficiently washed with water, and dried. As a result, an antimicrobial film having its Ag<sup>+</sup> ions fixed to the sulfonic groups was obtained.

Operational example 3:

A monomer mixture comprising 55% of methacrylic acid methyl, 37% of acrylic acid butyl, 5% of styrene sulfonic acid, and 3% of styrene sulfonic acid-silver salt monomer was emulsion-polymerized using the same method as described in the operational example 1 to prepare an emulsion (average particle diameter = 0.11  $\mu$ ; non-evaporative solid substance = 45%).

This emulsion was spread out on a polyester film in order to test its antimicrobial property, effectiveness retention property, and the like, and dried at 80°C for 3 min. As a result, a uniform

film was produced. When various tests were conducted on the obtained film using the same method as described in the Operational example 1, the same excellent evaluation results as obtained in the Operational example 1 were recognized. This antimicrobial synthetic resin emulsion can be used for various coating compositions, such as ship and building paints. Furthermore, a film may be formed from this emulsion and applied to a wall paper, bed cover, etc. or molded to fibers which can be utilized in a wide variety of various applications (e.g., antimicrobial cloths).

Operational example 4:

100 parts of monomer mixture comprising 30% of methacrylic acid methyl, 60% of acrylic acid ethyl, and 10% of glycidyl methacrylate was dispersed in 130 parts of aqueous solution containing 5% of emulsifier (Noigen EA 160, Daiichi Kogyo Seiyaku). Then, this mixture was stirred at 40°C in a nitrogen atmosphere to initiate polymerization using hydrogen peroxide-ascorbic acid soda as initiator. After the completion of polymerization, a small amount of coagulated substance included in the emulsion was filtered. As a result, an emulsion having almost uniform particle diameters was obtained.

This emulsion had 46% of non-evaporative solid substance, and its average particle ratio was 0.15  $\mu$ . This emulsion was used to produce a porous coagulated product using the same method as described in the Operational example 1.

This porous coagulated product was soaked in a 5% sodium hydrogen sulfite aqueous solution, reacted at 60°C for 5 hours, then reacted at 80°C for 2 hours. As a result, sulfonic groups were introduced to the glycidyl groups. The amount of introduced sulfonic groups was 0.2 milli-equivalent parts/g. This film was sufficiently washed with water, soaked in a 5% AgNO<sub>3</sub> aqueous solution for 30 minutes, sufficiently washed with water, and dried. As a result, an antimicrobial film having its Ag<sup>+</sup> ions fixed to the sulfonic groups was obtained.

Comparison example:

A monomer mixture comprising 50% of styrene, 49% of acrylic acid ethyl, and 1% of divinyl benzene was emulsion-polymerized using the same method as described in the operational example 1 to prepare an emulsion (average particle diameter = 0.22 μ; non-evaporative solid substance = 44%.)

After adding 4 parts of 10% AgNO<sub>3</sub> aqueous solution to 100 parts of this emulsion, the mixture was spread out on a polyester film and dried at 145°C for 3 minutes. As a result, a uniform film was produced.

According to the result of antimicrobial effect retention test described above, the obtained film, which was prepared by simply blending an antimicrobial agent, relatively easily lost its antimicrobial effect when washed with water.